

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/061167 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/04, H01L 21/205  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016492  
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-379229  
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 難波 暁彦 (NAMBA, Akihiko) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市

昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 今井 貴浩 (IMAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 竹内 久雄 (TAKEUCHI, Hisao) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

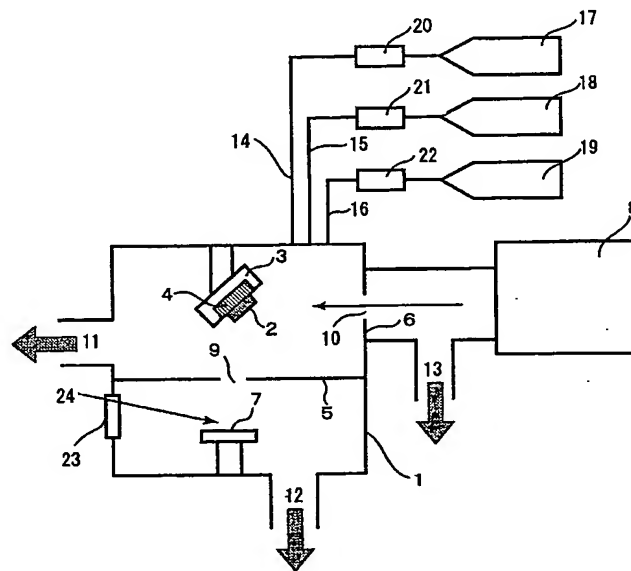
(74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LOW-RESISTANCE n TYPE SEMICONDUCTOR DIAMOND AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドおよびその製造方法



(57) Abstract: A diamond doped with lithium, especially a low-resistance n type semiconductor diamond doped with lithium and nitrogen; and a process for producing the same. In particular, a low-resistance n type semiconductor diamond containing lithium atoms and nitrogen atoms both in an amount of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  or more, which low-resistance n type semiconductor diamond has such a structure that carbon atom interstitial positions thereof are doped with lithium atoms while carbon atom substitution positions thereof are doped with nitrogen atoms, the lithium atoms and nitrogen atoms disposed adjacent to each other. The low-resistance n type semiconductor diamond can be obtained through a process comprising in a diamond vapor-phase synthetic process, photolyzing a raw material according to a photoexcitation technique using vacuum ultraviolet radiation while with respect to a lithium material, exposing the same to excimer laser so as to effect scattering and supply of lithium atoms.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: リチウムをドーブしたダイヤモンドに関し、リチウムと窒素をドーブした低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド及びその製造方法を提供する。 リチウム原子と窒素原子とが共に  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上含まれており、リチウム原子が炭素原子の格子間位置に、窒素原子が炭素原子の置換位置に、それぞれドーブされ、リチウム原子と窒素原子は互いに隣接している構造を持つ低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。該低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドを得るためには、ダイヤモンドの気相合成法において、真空紫外光を用いた光励起方法で原料を光分解し、リチウム原料はエキシマレーザーを照射してリチウム原子を飛散させて供給することにより得ることができる。

## 明細書

## 低抵抗n型半導体ダイヤモンドおよびその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、リチウムと窒素が共にドーピングされた低抵抗n型半導体ダイヤモンド及びその製造方法に関する。より詳しくは、ダイヤモンド単結晶中の炭素原子の格子間位置にリチウム原子が、炭素原子の置換位置に窒素原子がドーピングされており、かつそれらは隣接している構造を持つ。そして、真空紫外光を用いて原料を光分解することによる気相合成法で本発明の低抵抗n型半導体ダイヤモンドを気相合成法で製造する方法に関する。
- 10

## 背景技術

従来より、ダイヤモンドを半導体材料として利用し、半導体デバイスとして応用するための研究が進められている。

- 15 ダイヤモンドは、バンドギャップが5.5 eVと非常に大きく、半導体としてのキャリアの伝導が制御不能になる真性領域が1400℃以下の温度には存在しない。また、誘電率が5.7と小さいことから、破壊電界が $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ と大きい。さらに、キャリアの移動度は電子・正孔ともに室温で $2000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ と高い。また、負性電子親和力というまれな特性を有する。このような電気特性を有するダイヤモンドで形成された半導体デバイスとして、高温下で高周波及び高出力の動作に耐え得るパワーデバイスや紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどを期待することができる。
- 20

- ダイヤモンドを半導体デバイスの材料として利用するためには、p型とn型の電気伝導型制御が必要である。p型半導体ダイヤモンドは、ホウ素を不純物としてダイヤモンド結晶中に添加することにより得ることができる。p型半導体ダイヤモンドは、天然にも存在し、化学気相合成(CVD)法で原料ガス中にホウ素原子を含むガスを導入することにより比較的容易に合成することができる。
- 25

他方、n型半導体ダイヤモンドに関しては、天然には存在せず、これまで合成

も困難であるとされてきたが、近年、リンやイオウをドーパントとして、マイクロ波プラズマCVD法において、その合成条件を最適化することにより、比較的結晶性の良い単結晶n型半導体ダイヤモンドが得られている。また、これらのリンやイオウをドーブしたn型半導体ダイヤモンドと、ホウ素をドーブしたp型半導体ダイヤモンドとを組み合わせることにより、pn接合を形成し、紫外線発光デバイスの試作も行われている。

しかし、現在実現されている結晶性の良い単結晶n型半導体ダイヤモンドの中でもっとも性能の良いリンやイオウをドーブしたn型半導体ダイヤモンドでも、室温での抵抗率は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度あり、他の半導体材料と比較すれば、絶縁体の部類に入るほど高抵抗である。また、これらのn型半導体ダイヤモンドの活性化エネルギーは、リンをドーブしたもので約0.6 eV、イオウをドーブしたもので約0.4 eVと非常に大きいため、抵抗率の温度依存性は大きく、これらのn型半導体ダイヤモンドを使用したデバイスは広い温度範囲に渡って安定して使用することは困難である。

さらに、ダイヤモンドを構成する炭素原子の共有結合半径が、0.077 nmであるのに対して、リンの共有結合半径は0.106 nm、イオウの共有結合半径は0.102 nmである。リンやイオウの共有結合半径が炭素の共有結合半径と比較してかなり大きいので、リンやイオウをドーブしながら気相合成を行った場合、ダイヤモンドの厚みが10  $\mu\text{m}$ 程度以上に気相成長すると成長したダイヤモンドにクラックが入るという問題もあった。

リンやイオウの他に実験的にn型半導体特性が確認されているドーパントとしては窒素があるが、窒素がドーピングされたダイヤモンドの活性化エネルギーは約1.7 eVであり、室温での抵抗率は $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と絶縁体である。

さらに、リチウムを添加すれば、n型半導体特性を示すことが知られている。

例えば、特開平3-205398号公報や特開平4-175295号公報や特開平11-54443号公報には、リチウム又はリチウム化合物を含有する水や液状有機化合物を原料として、あるいはリチウム又はリチウム化合物を気化して合成炉に導入し、熱フィラメントCVD法や各種プラズマCVD法によって、ダイヤモンドの気相成長時にリチウムをドーブして低抵抗のn型半導体ダイヤモンド

を得る手法が開示されている。

しかし、これらの方法では、ダイヤモンド中でリチウムが動き回るので、安定した電気特性が得られない、あるいは、ダイヤモンドの気相成長時に同時に混入する水素とリチウムが結合し、リチウムが電氣的に活性化しないという問題があった。

また、特開平7-106266号公報には、リチウムを格子間に導入して低抵抗n型半導体ダイヤモンドを得る手法が開示されている。この方法は、リチウムの窒素化合物を原料として、ECRプラズマにより、ダイヤモンドの結晶性を破壊することなくリチウムをダイヤモンドにドーピングする方法である。しかし、この方法では、リチウムのイオン半径(0.060 nm)と窒素のイオン半径(0.027 nm)はどちらも炭素の共有結合半径(0.077 nm)よりも小さいので、リチウムと窒素は共にダイヤモンドの結晶構造を破壊することなく格子間に入ることが可能である。この方法では、リチウムと窒素はダイヤモンドの格子間に多量にドーピングされてしまうが、リチウムと窒素の混入濃度の制御が容易ではない。また窒素は、格子間にドーピングしてもn型ドーパントとして全く活性化せず、格子間に多量にドーピングされた窒素は、n型半導体特性を大幅に劣化させてしまい、期待された低抵抗n型半導体特性が得られないという問題があった。

#### 発明の開示

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明は、リチウムをドーピングした場合に起こる問題を解決し、結晶性の良い低抵抗n型半導体ダイヤモンドおよびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の低抵抗n型半導体ダイヤモンドは、リチウム原子と窒素原子とが共に $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上含まれている。そのリチウム原子濃度 $C_{Li}$ と窒素原子濃度 $C_N$ は、 $0.1 \leq C_{Li}/C_N \leq 10.0$ であることが好ましい。さらに、前記低抵抗n型半導体ダイヤモンドは、単結晶ダイヤモンドであることが好ましい。そして、リチウム原子がダイヤモンドを構成する炭素原子の格子間位置に、窒素原子が前記炭素原子と置換位置にそれぞれドーピングされており、かつリチウム原子と窒素原子は互いに隣接している構造を持つことが好ましく、リチウム原子と窒素原

子の中心距離が、 $0.145\text{ nm}$ 以上 $0.155\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。そして、本発明の低抵抗 $n$ 型半導体ダイヤモンドの活性化エネルギーは、 $0.05\text{ eV}$ 以上 $0.2\text{ eV}$ 以下であり、その抵抗率は $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。

- 5 本発明の低抵抗 $n$ 型半導体ダイヤモンドは、気相合成法で基板上に製造する方法であって、真空紫外光を用いた光励起方法で原料を光分解することを特徴とする。チャンバー内に設置したリチウムの酸化物にエキシマレーザー光を照射することにより、リチウム原子を飛散させ基板付近に到達させることが好ましい。

- 10 また、窒素と炭素の原料が気体であって、その供給量が $0.001\leq\text{窒素量}/\text{炭素量}\leq 0.1$ であり、窒素原料は、窒素ガスまたはアンモニアであることが好ましい。前記真空紫外光の波長が、 $65\text{ nm}$ 以上 $75\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。さらに、前記気相合成時における圧力が、 $1330\text{ Pa}$ 以上 $20000\text{ Pa}$ 以下であり、基板温度が、 $100^\circ\text{C}$ 以上 $1000^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

15

#### 図面の簡単な説明

図は、本発明に用いられるダイヤモンド合成装置の一例を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 20 発明者は、結晶性の良い低抵抗 $n$ 型半導体ダイヤモンドを得るためには、ダイヤモンドを構成する炭素の共有結合半径( $0.077\text{ nm}$ )よりも小さい共有結合半径を持つ窒素(共有結合半径: $0.074\text{ nm}$ )とリチウム(イオン半径: $0.060\text{ nm}$ )とを同時にともに $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 以上ドーピングすれば良いことを見出した。そして低抵抗 $n$ 型半導体ダイヤモンド中のリチウム原子濃度 $C_{Li}$ と窒素
- 25 原子濃度 $C_N$ は、その比( $C_{Li}/C_N$ )が $0.1$ 以上 $10.0$ 以下が好ましい。リチウムと窒素のいずれかが $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 未満であると、低抵抗化が図れない。また、リチウム原子濃度と窒素原子濃度の比( $C_{Li}/C_N$ )が $0.1$ 未満であれば、抵抗率の温度依存性が、窒素の単独ドーピングと同様に大きくなる。また、 $10.0$ を超えとりチウムがダイヤモンド中を動き回るので、安定した電気特性

が得られない。

リチウムのみをドーピングした場合、前述のようにドーピングしたリチウムがダイヤモンドの格子間を動き回るが、リチウムと同時に窒素をダイヤモンドを構成する炭素原子と置換位置にドーピングすれば、格子間位置にドーピングされたリチウムが動くことが無く、結晶性の良い低抵抗n型半導体ダイヤモンドが得られることを見出した。そして、リチウム原子と窒素原子の中心間距離は、0.145 nm以上0.155 nm以下であることが好ましい。0.145 nm未満や0.155 nmを超えるとリチウムと窒素を同時にドーピングすることが困難となる。

このようなドーピング形態を得るためには、気相合成法で低抵抗n型半導体ダイヤモンドを製造する方法において、真空紫外光を用いて光励起する方法が有効であることを見出した。波長65 nm以上75 nm以下の真空紫外光を用いた光励起法によるダイヤモンドの気相合成においては、適切な温度と圧力の条件下で、導入するメタン等の炭素を含有する原料と水素とを真空紫外光を照射して光励起すれば、光分解によって、 $\text{CH}_3$ ラジカルとHラジカルが選択的に生成され、ダイヤモンドの気相合成において、形成するダイヤモンドの結晶欠陥の原因となる $\text{CH}_2$ ラジカルやCHラジカルはほとんど生成されない。このために、生成したダイヤモンド膜内に結晶欠陥が少なく、また結晶性の異なる不純物の混入が少ない良質のダイヤモンド薄膜を得ることができる。真空紫外光の光源としては、シンクロトロン放射、アンジュレータ、またはレーザープラズマ等の超高温プラズマ等を用いることができる。

さらに、リチウムと窒素がドーピングされたダイヤモンドを得るためには、リチウムと窒素の原料を供給する必要がある。リチウムの供給方法として、ダイヤモンドの結晶性を損ねる $\text{CH}_3$ ラジカル以外の $\text{CH}_2$ ラジカルやCHラジカルが発生しないようにするためには、リチウムの酸化物にエキシマレーザーを照射してリチウム原子を飛散させ基板付近に到達させるようにし、窒素原料は窒素ガスまたはアンモニアガスとすることで、目的を達することができることを見出した。前記リチウムの供給方法は、従来のリチウム含有原料を半導体ダイヤモンド合成装置に導入するための加熱気化などの設備が不要であり、また非常に安全である。

原料ガスの一つである窒素ガスあるいはアンモニアガスに含まれる窒素量と、

メタン等の炭素含有ガス中に含まれる炭素量との比（窒素量／炭素量）は、0.001以上0.1以下であることが好ましい。窒素量が炭素量の0.001未満では、形成するダイヤモンドに含まれる窒素量が少なくなり、本発明の低抵抗n型半導体ダイヤモンドを得ることが困難となる。また、窒素量が炭素量の0.1より多いと、形成されるダイヤモンドの品質（結晶性）が悪くなる。

気相合成時の圧力は、1330Pa以上20000Pa以下が好ましい。1330Pa未満ではダイヤモンドを形成することができず、20000Paを超えるとダイヤモンドの品質（結晶性）が悪くなる。基板温度は100℃未満では、ダイヤモンドを形成することができず、1000℃を超えるとダイヤモンドの品質（結晶性）が悪くなるので、100℃以上1000℃以下が好ましい。

通常の熱フィラメントCVDやプラズマCVDを用いたダイヤモンドの気相合成装置で、リチウムをドーピングすると、ダイヤモンド中にはリチウムと同時に水素が多量に混入するので、ドーピングしたリチウムが活性化しない、あるいはリチウムがダイヤモンド中で動き回り安定した電気的特性を得られないという問題があった。これらの問題は、リチウムと窒素を同時にドーピングした場合でも発生していた。しかし、適切な温度と圧力の条件下で、真空紫外光による光励起法を用いれば、前述のように $\text{CH}_3$ ラジカルが選択的に生成されるので、非常に結晶性の良いダイヤモンドを形成することができる。結晶性の良いダイヤモンドが形成できるということは、置換位置に混入してほしい不純物は置換位置に混入し、格子間に混入してほしい不純物は格子間に混入するということである。リチウムは、イオン半径が0.060nmと炭素の共有結合半径0.077nmに比べて小さいために、真空紫外光による光励起法でダイヤモンドを気相合成する時に同時にドーピングすれば、リチウム原子は、置換位置には混入せず、格子間位置に混入する。また、窒素の共有結合半径は0.074nmと炭素の共有結合半径に近く、価電子を1個放出すれば、 $\text{sp}^3$ 結合となるため、置換位置に混入する。

ここで、上記方法によって形成されるダイヤモンドの活性化エネルギーを予測するために、リチウムの格子間ドーピングと窒素の置換ドーピングとを組み合わせた場合について、形成エネルギーを第一原理計算によるシミュレーションにより算出した。また、リチウム原子と窒素原子とが互いに隣同士で近接している場合



についても形成エネルギーを第一原理計算によるシミュレーションにより算出した。

その結果、格子間位置に存在するリチウム原子と置換位置に存在する窒素原子とが互いに離れている場合よりも、近接している場合の方が形成エネルギーが低く近接している構造が最も安定であることが判明した。この場合の活性化エネルギーは、0.10 eVであると計算された。また、最適構造のリチウム原子と窒素原子との距離は、0.1494 nmであった。

リチウム原子と窒素原子との距離が、0.145 nm未満では形成エネルギーが高すぎてダイヤモンド中にリチウム原子と窒素原子が同時にドーピングされにくい。また、0.155 nmより長いと活性化エネルギーは0.10 eVより大きくなり、抵抗率の温度依存性が大きくなることが判った。

以上のような第一原理計算結果により、リチウム原子と窒素原子とが同時にドーピングされ、リチウム原子と窒素原子との中心距離が0.145 nm以上、0.155 nm以下であれば、低抵抗n型半導体であることを見出した。このダイヤモンドは活性化エネルギーが低くなることが期待できた。

本発明によれば、リチウムと窒素とが同時にドーピングされた低抵抗n型半導体ダイヤモンドを形成することができる。

#### (実施例)

図は、本発明の実施に用いたダイヤモンドの気相合成装置の一例を示す模式図である。

ダイヤモンド基板2を真空チャンバー1内の基板ホルダー3に設置する。ダイヤモンド基板2は加熱ヒーター4によって室温から千数百度の温度に調整できる。真空チャンバー1は差圧用壁5と6によって、ダイヤモンド基板2を含む部分と、酸化リチウムからなるターゲット7を含む部分と、光源8が接続される部分に分かれている。それぞれの差圧用壁にはスリット9と10が設けられ、前記各部分は、差圧排気を行うために、それぞれ別の真空排気口11、12、13を備える。ダイヤモンド基板2を含む部分は、原料ガスである水素、メタン、アンモニアを導入するガス導入管14、15、16を備える。原料ガスの供給は、ガスポンプ17、18、19に接続されたマスフローコントローラー20、21、

22によってそれぞれ所定の流量に調整できる。また、ターゲット7を含む部分には、石英からなるエキシマレーザー用光学窓23を備える。

まず、真空チャンバー1内は、真空排気口11、12、13を介して真空中に排気する。次に、ダイヤモンド基板2を含む部分に、ガス導入管14、15、16を介して原料ガスを所定の混合比となるように流量を調整して、所定の圧力になるまで供給する。ターゲット7を含む部分では、エキシマレーザー光24が光学窓23を介してターゲット7に照射する。すると酸化リチウムからなるターゲット7からリチウム原子は飛散し、差圧用壁5に設けられたスリット9を通して、ダイヤモンド基板2付近に到達する。この時、ヒーター3によって加熱されたダイヤモンド基板2には、光源8より差圧用壁6に設けられたスリット10を通過した光が照射され、供給された原料ガスを光分解するとともに、ターゲット7より飛来したリチウム原子と合わさってダイヤモンド基板2上での化学反応を促進する。

このようにして、ダイヤモンド単結晶基板2上に、リチウムと窒素がドーピングされたダイヤモンドがホモエピタキシャル成長し、低抵抗n型半導体ダイヤモンドを形成することができる。

以下に、具体的な気相合成条件と形成した低抵抗n型半導体ダイヤモンドの評価結果を記す。

まず、高温高圧合成したIIaダイヤモンド単結晶基板を設置したチャンバーを真空ポンプによって、 $1.33 \times 10^{-9}$  Pa ( $10^{-9}$  torr) まで排気し、以下の条件でダイヤモンドを合成した。

ターゲット：酸化リチウム

ターゲットに照射するレーザー：ArFエキシマレーザー（強度： $1 \text{ J/cm}^2$ ）

原料ガス：水素＝1000 sccm、メタン＝10 sccm、アンモニア＝0.

1 sccm

ダイヤモンド基板温度：300℃

基板側チャンバー内圧力：4000 Pa (30 torr)

光源：シンクロトロン放射光装置（波長＝70 nm）、蓄積電流200 mA

合成時間：2時間

合成後、ダイヤモンド単結晶基板を取り出し、単結晶基板上に成長した部分について、走査型電子顕微鏡（SEM）、ラマン分光分析、反射高速電子線回折（RHEED）による測定を行った。その結果、ダイヤモンド単結晶基板上に成長した部分は、エピタキシャル成長したダイヤモンド単結晶であることを確認した。このエピタキシャル成長したダイヤモンド単結晶には、クラックなどはなかった。

また、得られたエピタキシャルダイヤモンド単結晶を二次イオン質量分析（SIMS）したところ、リチウムが  $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、窒素が  $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  検出された。また、水素は、基板である I I a ダイヤモンド単結晶と同程度のレベルしか検出されなかった。この SIMS 測定により、形成したエピタキシャルダイヤモンド単結晶中には、リチウムと窒素がほぼ同程度の濃度で含まれており、水素はほとんど混入していないことを確認した。

さらに、エピタキシャルダイヤモンド単結晶中のリチウム原子と窒素原子の混入位置を特定するため、次のような分析を行った。

ラザフォード後方散乱分析（RBS）、粒子線励起 X 線放射分析（PIXE（Particle induced X-ray emission））、核反応分析（NRA）のそれぞれの手法についてチャネリング測定を行うことにより、リチウムと窒素の置換率を計算した。その結果窒素の置換率は 94% 以上であり、リチウムの置換率は 5% 以下であることが判った。この結果より、ダイヤモンド中のリチウムはほとんどが格子間に存在し、窒素はほとんどすべてが置換位置に存在することが判った。

次に、電子スピン共鳴（ESR）により、置換状態の測定を行った。人工合成のダイヤモンド中の窒素は、孤立置換型であり、本発明により形成したダイヤモンド中の窒素も孤立置換型であれば、ESR 測定により、孤立置換型窒素特有の信号が検出されるはずである。測定の結果、孤立置換型窒素は全窒素の 10% 以下であることが判った。この結果より、大部分の窒素原子に近接してリチウム原子が存在していると推察される。

以上の測定結果より、リチウム原子は、ダイヤモンド結晶中の格子間位置に、窒素原子は置換位置に存在し、かつリチウム原子と窒素原子は近接した位置に存在することが判った。

次に、本発明で形成したエピタキシャルダイヤモンド単結晶の電気的特性を測定した。ダイヤモンド単結晶の表面を酸化処理することにより、表面を酸素終端し、ダイヤモンド表面の電気伝導層を除去した後、ダイヤモンド単結晶の4ヶ所にオーミックコンタクトの電極を形成し、van der Pauw法によるホール効果の測定を行った。その結果、ダイヤモンド単結晶は、n型であり、活性化エネルギーは0.11 eV、室温(300 K)での抵抗率は6.3  $\Omega$  cmであり、ダイヤモンドとしては低抵抗なn型半導体であることを確認した。

このホール効果の測定中に、ダイヤモンド単結晶の温度を873 Kまで上昇させたが、その電気特性は非常に安定していた。このことは、格子間に存在するリチウム原子が、置換位置に存在する窒素原子で固定されていることを示している。

また、この電気特性測定における活性化エネルギーの値0.11 eVは、第一原理計算でリチウム原子と窒素原子の中心距離が0.1494 nmであるときの理論的な活性化エネルギーの値0.10 eVに近く、形成したダイヤモンド単結晶中のリチウム原子と窒素原子の距離が約0.15 nmであることが確認できた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、リチウム原子と窒素原子を同時にダイヤモンド中にドーピングすることにより、従来になかった低抵抗のn型半導体ダイヤモンドを得ることができる。低抵抗のn型半導体ダイヤモンドを用いれば、高温下で高周波及び高出力の動作に耐え得るパワーデバイスや紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどを作成することができる。

## 請求の範囲

1. リチウム原子と窒素原子とが共に  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上含まれていることを特徴とする低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

5 2. 低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド中のリチウム原子濃度  $C_{Li}$  と窒素原子濃度  $C_N$  が、 $0.1 \leq C_{Li}/C_N \leq 10.0$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

3. 前記低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドが、単結晶ダイヤモンドであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

10 4. リチウム原子がダイヤモンドを構成する炭素原子の格子間位置に、窒素原子が前記炭素原子と置換位置に、それぞれドーピングされており、かつリチウム原子と窒素原子は互いに隣接している構造を持つことを特徴とする請求項 1 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

15 5. リチウム原子と窒素原子の中心距離が、 $0.145 \text{ nm}$  以上  $0.155 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

6. 活性化エネルギーが  $0.05 \text{ eV}$  以上  $0.2 \text{ eV}$  以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

20 7. 抵抗率が  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンド。

8. リチウム原子と窒素原子とが共にドーピングされた低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドを気相合成法で基板上に製造する方法であって、真空紫外光を用いた光励起方法で原料を光分解することを特徴とする低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

25 9. チャンバー内に設置したリチウムの酸化物にエキシマレーザー光を照射することにより、リチウム原子を飛散させることを特徴とする請求項 8 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

10. 窒素と炭素の原料が気体であって、その供給量が  $0.001 \leq \text{窒素量} / \text{炭素量} \leq 0.1$  であることを特徴とする請求項 8 に記載の低抵抗 n 型半導体ダイ

ダイヤモンドの製造方法。

1 1. 前記窒素原料が、窒素ガスまたはアンモニアであることを特徴とする請求項10に記載の低抵抗n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

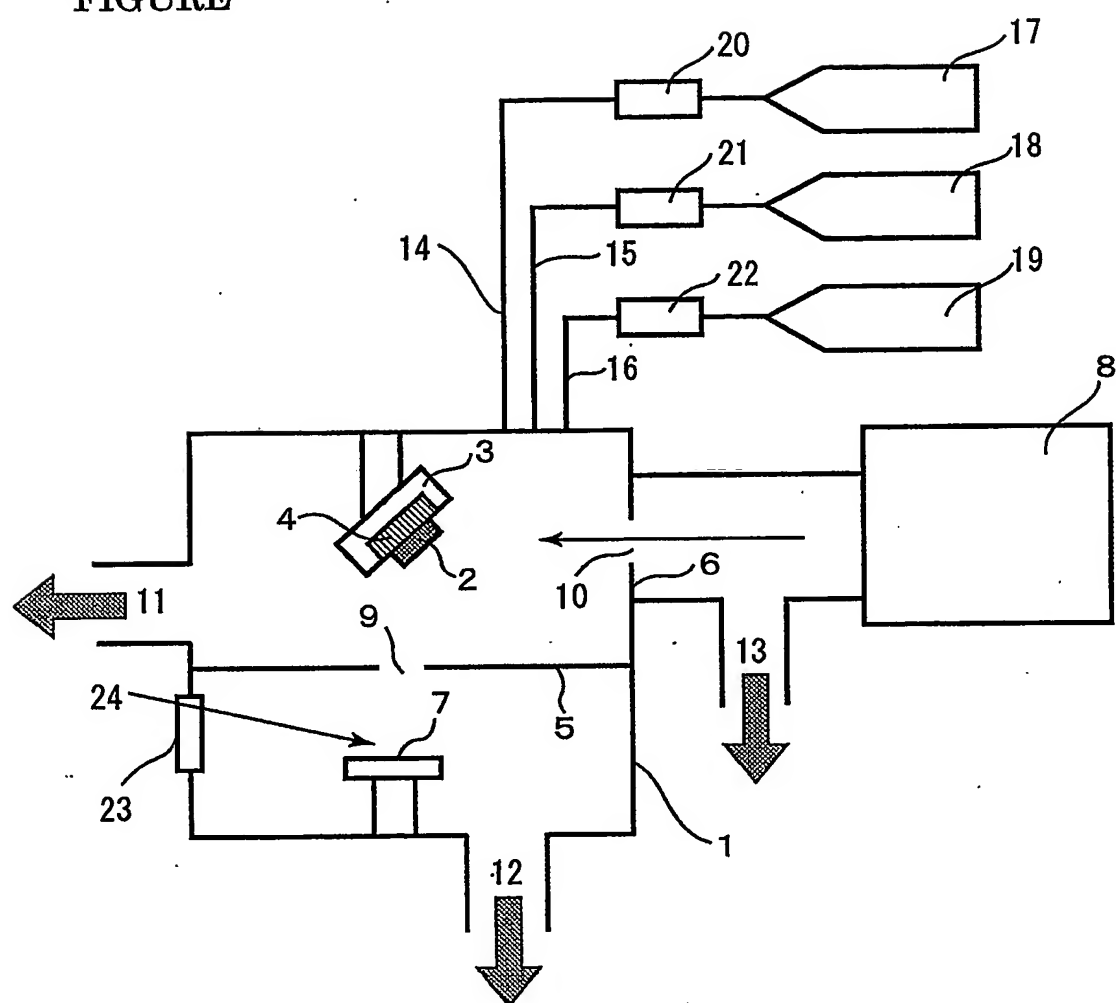
1 2. 前記真空紫外光の波長が、65nm以上75nm以下であることを特徴とする請求項8に記載の低抵抗n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

1 3. 前記気相合成時における圧力が、1330Pa以上20000Pa以下であることを特徴とする請求項8に記載の低抵抗n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

1 4. 前記気相合成時における基板温度が、100℃以上1000℃以下であることを特徴とする請求項8に記載の低抵抗n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

1 / 1

FIGURE



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/04, H01L21/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/04, H01L21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP 646968 A1 (SONY CORP.), 05 April, 1995 (05.04.95), Column 3, lines 27 to 45; Claims 1 to 8 & JP 7-106266 A & US 5508208 A	1-3, 7 4-6 8-14
Y	R. KALISH, The search for donors in diamond. Diamond and Related Materials, 2001, Vol.10, pages 1749 to 1755; '6.1. Nitrogen' oyobi '6.3. Lithium and sodium' no Ko	4-6
A	JP 10-247624 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
24 February, 2004 (24.02.04)

Date of mailing of the international search report  
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/04, H01L21/205

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/04, H01L21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	EP 646968 A1 (SONY CORPORATION) 1995.04.05 第3欄第27-45行, 請求項1-8 & JP 7-106266 A & US 5508208 A	1-3, 7 4-6 8-14
Y	R. KALISH, The search for donors in diamond. Diamond and Related Materials, 2001年, Vol.10, pp.1749-1755 「6.1. Nitrogen」及び「6.3. Lithium and sodium」の項	4-6
A	JP 10-247624 A (旭化成工業株式会社) 1998.09.14 (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
24.02.2004

国際調査報告の発送日  
09.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
横山 敏志

4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416